

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000159541
PUBLICATION DATE : 13-06-00

APPLICATION DATE : 20-09-99
APPLICATION NUMBER : 11265158

APPLICANT : NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD;

INVENTOR : YAMAZAKI HIROKI;

INT.CL. : C03C 3/11 H01J 29/86

TITLE : NON-ALKALI GLASS AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-alkali glass without using Al₂O₃ as a clarifier and yet not containing foam to be a display defect.

SOLUTION: This non-alkali glass has a composition of 40-70 wt.% SiO₂, 6-25 wt.% Al₂O₃, 5-20 wt.% B₂O₃, 0-10 wt.% MgO, 0-15 wt.% CaO, 0-30 wt.% BaO, 0-10 wt.% SrO, 0-10 wt.% ZnO, 0.05-2 wt.% SnO₂, 0.005-1 wt.% Cl₂ and substantially does not contain an alkali metal oxide.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-159541
(P2000-159541A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード (参考)
C 0 3 C 3/11		C 0 3 C 3/11	
H 0 1 J 29/86		H 0 1 J 29/86	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-265158	(71) 出願人	000232243 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(22) 出願日	平成11年9月20日 (1999.9.20)	(72) 発明者	成田 利治 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-267808	(72) 発明者	山崎 博樹 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
(32) 優先日	平成10年9月22日 (1998.9.22)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 清澄剤として As_2O_3 を使用せず、しかも表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを提供する。

【解決手段】 重量百分率で SiO_2 40～70%、 Al_2O_3 6～25%、 B_2O_3 5～20%、 MgO 0～10%、 CaO 0～15%、 BaO 0～30%、 SrO 0～10%、 ZnO 0～10%、 SnO 0.05～2%、 Cl_2 0.005～1%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2000-159541

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で SiO_2 40～70%、 Al_2O_3 6～25%、 B_2O_3 5～20%、 MgO 0～10%、 CaO 0～15%、 BaO 0～30%、 SrO 0～10%、 ZnO 0～10%、 SnO_2 0.05～2%、 Cl_2 0.005～1%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス。

【請求項2】 B_2O_3 の含有量が8.4重量%以上であることを特徴とする請求項1の無アルカリガラス。

【請求項3】 重量百分率で SiO_2 40～70%、 Al_2O_3 6～25%、 B_2O_3 5～20%、 MgO 0～10%、 CaO 0～15%、 BaO 0～30%、 SrO 0～10%、 ZnO 0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤として SnO_2 を0.05～2重量%及び塩化物を Cl_2 換算で0.01～2重量%添加することを特徴とする無アルカリガラスの製造方法。

【請求項4】 B_2O_3 の含有量が8.4重量%以上となるように調合したガラス原料を使用することを特徴とする請求項3の無アルカリガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無アルカリガラス、特にディスプレイ等の透明ガラス基板として使用される無アルカリガラスとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、液晶ディスプレイ等の透明ガラス基板として、無アルカリガラスが使用されている。ディスプレイ用途に用いられる無アルカリガラスには、耐熱性、耐薬品性等の特性の他に、表示欠陥となる泡がないことが要求される。

【0003】このような無アルカリガラスとして、従来より種々のガラスが提案されており、本出願人も特開昭63-74935号において SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO - BaO 系の無アルカリガラスを提案している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】泡のないガラスを得るためには、ガラス化反応時から均質化溶融時にかけての温度域で清澄ガスを発生する清澄剤を選択することが重要である。つまりガラスの清澄は、ガラス化反応時に発生するガスを清澄ガスによってガラス融液から追い出し、さらに均質化溶融時に再び発生させた清澄ガスによって残った微細な泡を大きくして浮上させて除去する。

【0005】ところで液晶ディスプレイ用ガラス基板に使用されるような無アルカリガラスは、ガラス融液の粘度が高く、アルカリ成分を含有するガラスに比べてより

2

高温で溶融が行われる。この種の無アルカリガラスでは、通常1200～1300℃でガラス化反応が起こり、1400℃以上の高温で脱泡、均質化が行われる。このため清澄剤には幅広い温度域(1200～1600℃程度)で清澄ガスを発生させることができる As_2O_3 が広く使用されている。

【0006】しかしながら As_2O_3 は毒性が非常に強く、ガラスの製造工程や廃ガラスの処理時等に環境を汚染する可能性があり、その使用が制限されつつある。

【0007】本発明の目的は、清澄剤として As_2O_3 を使用せず、しかも表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスとその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々の実験を行った結果、清澄剤として As_2O_3 の代わりに SnO_2 と塩化物を併用することによって上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0009】即ち、本発明の無アルカリガラスは、重量百分率で SiO_2 40～70%、 Al_2O_3 6～25%、 B_2O_3 5～20%、 MgO 0～10%、 CaO 0～15%、 BaO 0～30%、 SrO 0～10%、 ZnO 0～10%、 SnO_2 0.05～2%、 Cl_2 0.005～1%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

【0010】また本発明の無アルカリガラスの製造方法は、重量百分率で SiO_2 40～70%、 Al_2O_3 6～25%、 B_2O_3 5～20%、 MgO 0～10%、 CaO 0～15%、 BaO 0～30%、 SrO 0～10%、 ZnO 0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤として SnO_2 を0.05～2重量%及び塩化物を Cl_2 換算で0.01～2重量%添加することを特徴とする。

【0011】

【作用】本発明において使用する SnO_2 は、1400℃以上の温度域で起こる Sn イオンの価数変化により多量の清澄ガスを放出する。また塩化物は、1200℃以上の温度域で分解、揮発して清澄ガス(塩素ガス等)を発生し、温度上昇とともに分解、揮発が激しくなって多量の清澄ガスを発生する。

【0012】従って清澄剤として SnO_2 と塩化物を併用することにより、比較的低温で起こるガラス化反応時から高温の均質化溶融時にかけての広い温度域で高い清澄効果が得られるため、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを得ることができる。

【0013】次に、本発明の無アルカリガラスの製造方法を述べる。

(3)

特開2000-159541

3

【0014】まず、所望の組成を有するガラスとなるようにガラス原料調合物を用意する。ガラスの組成範囲及びその限定理由を以下に述べる。

【0015】 SiO_2 はガラスのネットワークとなる成分であり、その含有量は40～70%、好ましくは45～65%である。 SiO_2 が40%より少ないと耐薬品性が悪化するとともに、歪点が低くなって耐熱性が悪くなり、70%より多いと高温粘度が大きくなって熔融性が悪くなるとともに、クリストパライトの失透物が析出し易くなる。

【0016】 Al_2O_3 はガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分であり、その含有量は6～25%、好ましくは10～20%である。 Al_2O_3 が6%より少ないと失透温度が著しく上昇してガラス中に失透が生じ易くなり、25%より多いと耐酸性、特に耐パフワードフッ酸性が低下してガラス基板表面に白濁が生じ易くなる。

【0017】 B_2O_3 は融剤として働き、粘性を下げて熔融を容易にする成分であり、その含有量は5～20%、好ましくは6～15%である。 B_2O_3 が5%より少ないと融剤としての効果が不十分となり、20%より多いと耐塩酸性が低下するとともに、歪点が低下して耐熱性が悪化する。なお本発明において、清澄剤として使用する SnO_2 や塩化物は、高温の均質化熔融時における清澄効果に比べ、低温のガラス化反応時における効果がやや劣る。低温域における清澄効果が不十分な場合には、熔融温度を高めればよいが、熔融温度を上げることが難しい場合には、 B_2O_3 を8.4%以上含有させることが好ましい。その理由は、 B_2O_3 を8.4%以上添加すると融剤として強力に働き、ガラス化反応時に発生したガスを抜けやすくすることができ、低温域における SnO_2 や塩化物の清澄効果を補完することができるためである。

【0018】 MgO は歪点を下げずに高温粘度を下げてガラスの熔融を容易にする成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 MgO が10%より多いとガラスの耐パフワードフッ酸性が著しく低下する。 CaO も MgO と同様の働きをし、その含有量は0～15%、好ましくは0～10%である。 CaO が15%より多いとガラスの耐パフワードフッ酸性が著しく低下する。 BaO はガラスの耐薬品性を向上させるとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0～30%、好ましくは0～20%である。 BaO が30%より多いと歪点が低下して耐熱性が悪くなる。 SrO は BaO と同様の効果があり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 SrO が10%より多いと失透性が増すため好ましくない。 ZnO は耐パフワードフッ酸性を改善するとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 ZnO が10%より多いと逆にガラスが失透し易くなり、また歪点が低下して耐熱性が得られなくな

4

る。なお MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 及び ZnO の含量が5%より少ないと高温粘性が高くなって熔融性が悪化するとともに、ガラスが失透し易くなり、30%より多いと耐熱性及び耐酸性が悪くなり好ましくない。

【0019】また上記成分の他に、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 等を含量で5%まで添加することができる。ただし As_2O_3 の代替清澄剤として広く使用されている Sb_2O_3 についても、 As_2O_3 ほど強くはないが、やはり毒性があるために添加しないことが好ましい。

10 【0020】次にガラス原料調合物に SnO_2 と塩化物を添加する。 SnO_2 の添加量は、ガラス原料調合物100重量%に対して0.05～2重量%である。 SnO_2 が0.05%より少ないと均質化熔融時にガラス融液中に残った泡を除去し難くなり、2%より多いとガラスが失透し易くなる。塩化物の添加量は、 Cl 、換算で0.01～2重量%である。塩化物が0.01%より少ないとガラス化反応時に発生したガスを追い出し難く、また均質化熔融時にガラス融液中に残った泡を除去し難くなる。一方、塩化物が2%より多いと揮発量が多くなりすぎてガラスが変質し易くなる。なお塩化物としては、 BaCl_2 、 CaCl_2 等が使用できる。

20 【0021】こうして調合したガラス原料を熔融する。ガラス原料を加熱していくと、まずガラス化反応が起こるが、このとき塩化物の分解によって塩素ガス等の清澄ガスが発生し、ガラス化反応時に発生したガスが融液中から追い出される。さらにより高温の均質化熔融時には、 SnO_2 の価数変化による化学反応で酸素ガスが発生するとともに、塩化物の分解、揮発によって発生したガスによってガラス融液中に残存する微小な泡が除去される。

30 【0022】その後、熔融ガラスを所望の形状に成形する。ディスプレイ用途に使用する場合、フュージョン法、ダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の方法を用いて薄板状に成形する。

40 【0023】このようにして、重量百分率で SiO_2 、40～70%、 Al_2O_3 、6～25%、 B_2O_3 、5～20%、 MgO 、0～10%、 CaO 、0～15%、 BaO 、0～30%、 SrO 、0～10%、 ZnO 、0～10%、 SnO_2 、0.05～2%、 Cl 、0.005～1%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しない本発明の無アルカリガラスを得ることができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0025】（実施例1）表1は、 SnO_2 と塩化物の効果を示したものであり、試料aは As_2O_3 を清澄剤として添加した従来の無アルカリガラス、試料bは試料aから As_2O_3 を除いて作製した無アルカリガラス、試料cは SnO_2 のみを添加した無アルカリガラス、試料dは塩化物（ BaCl_2 ）のみを添加した無アルカリ

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開2000-159541

5

6

ガラス、試料eは SnO_2 及び塩化物を併用した本発明 *【0026】
の無アルカリガラスを示している。 *【表1】

(重量%)

試料No.		a	b	c	d	e
ガラス原料調合組成	SiO_2	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	Al_2O_3	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	B_2O_3	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	CaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	BaO	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	SrO	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	ZnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SnO_2	-	-	0.3	-	0.3
	Cl_2	-	-	-	0.3	0.3
	As_2O_3	0.3	-	-	-	-
清澄性 1650℃・1hr		◎	×	△	△	◎

【0027】各試料は次のようにして調製した。

【0028】表の組成を有するガラス原料を調合し、電気炉にて1650℃で1時間溶融した。次いで、溶融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡の個数を計数し、ガラス100g中の泡が100個を超えるものを×、11～100個のものを△、6～10個のものを○、5個以下のものを◎で記した。結果を表1に示す。なお表中のガラス原料調合組成は、各成分を酸化物換算した値であり、また塩化物は Cl_2 換算した値で示す。

【0029】表1から明らかなように、清澄剤を全く添加しない試料bのガラスは清澄性が著しく悪かった。 SnO_2 のみを添加した試料cのガラスは、均質化溶融時に多量の清澄ガスを発生したものの、ガラス化反応時の清澄性が不十分であったために、結果として As_2O_3 ※30

※を添加した試料aのガラスより清澄性が劣っていた。塩化物のみを添加した試料dのガラスは、ガラス化反応時及び均質化溶融時に清澄ガスが発生したものの、ガス量が多量でなく、清澄性が良くなかった。一方、 SnO_2 及び塩化物を添加した試料eのガラスは、 As_2O_3 を添加した試料aのガラスと同様、清澄性が良好であった。

【0030】(実施例2) 清澄性と B_2O_3 の含有量の関係の評価するために、実施例1の試料eについて B_2O_3 量を変化させ、清澄性を評価した。評価方法は、溶融温度を1600℃とする以外は実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

(重量%)

試料No.		e-1	e-2	e	e-3	e-4	e-5
ガラス原料調合組成	SiO_2	62.0	60.7	60.0	58.7	57.4	56.1
	Al_2O_3	16.6	16.1	16.0	15.7	15.3	15.0
	B_2O_3	5.5	7.5	8.5	10.5	12.5	14.5
	MgO	4.1	4.0	4.0	3.9	3.8	3.7
	CaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	BaO	6.2	6.1	6.0	5.9	5.7	5.6
	SrO	3.6	3.5	3.5	3.4	3.4	3.3
	ZnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SnO_2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	Cl_2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
清澄性 1600℃・1hr		○	○	◎	◎	◎	◎

【0032】表から明らかなように、 B_2O_3 の含有量が8.4%以上である試料e、e-3～5では、ガラス化反応時の泡抜けがよいため、溶融温度が低くても優れた清澄性を有していた。この事実、低温域における清澄効果が不足した場合、 B_2O_3 の増量により改善できることを示唆している。

【0033】(実施例3) 表3～5は、本発明の方法により得られる無アルカリガラスの実施例(試料No. 1～13)を示している。

【0034】

【表3】

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開2000-159541

7

8

(重量%)

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成	SiO ₂	58.0	48.5	59.0	51.0	59.0
	Al ₂ O ₃	16.0	11.0	15.0	9.5	1.0
	B ₂ O ₃	8.5	14.5	10.5	12.5	8.5
	MgO	1.0	—	0.5	—	2.0
	CaO	4.0	—	4.5	—	3.5
	BaO	9.5	24.5	6.0	25.0	12.0
	SrO	2.0	0.5	3.0	—	6.0
	ZnO	—	—	—	—	—
	ZrO ₂	—	—	—	0.5	—
	TiO ₂	—	—	—	—	—
	SnO ₂	0.7	0.8	1.0	1.4	0.6
	Cl ₂	0.3	0.2	0.5	0.1	0.4
	清濁性 1650℃・1hr	◎	◎	◎	◎	◎
熔点 (℃)		880	690	645	605	630
耐塩酸性		○	○	○	○	○
耐水フッ酸		○	○	○	○	○

【0035】

* * 【表4】

(重量%)

試料No.		6	7	8	9
ガラス組成	SiO ₂	53.5	56.0	59.0	54.5
	Al ₂ O ₃	20.5	13.0	15.0	19.0
	B ₂ O ₃	9.5	9.0	10.0	10.0
	MgO	9.5	—	—	—
	CaO	5.0	5.0	3.0	3.0
	BaO	—	12.0	4.0	1.5
	SrO	—	3.0	5.0	9.0
	ZnO	—	1.0	1.0	—
	ZrO ₂	—	—	—	—
	TiO ₂	—	0.5	—	2.0
	SnO ₂	1.2	0.2	0.5	0.9
	Cl ₂	0.3	0.3	0.5	0.1
	清濁性 1650℃・1hr	◎	◎	◎	◎
熔点 (℃)		670	640	660	675
耐塩酸性		○	○	○	○
耐水フッ酸		○	○	○	○

【0036】

【表5】

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開2000-159541

9

10

(重量%)

試料No.		10	11	12	13
ガラス組成	SiO ₂	62.5	65.0	55.0	58.6
	Al ₂ O ₃	18.0	19.5	13.5	15.9
	B ₂ O ₃	7.0	6.0	8.7	8.4
	MgO	4.5	—	1.6	4.0
	CaO	—	7.0	14.5	1.0
	BaO	2.5	1.0	1.0	6.0
	SrO	2.0	0.5	1.0	3.5
	ZnO	3.0	0.5	1.5	1.0
	ZrO ₂	—	—	1.0	—
	TiO ₂	—	—	1.0	—
	BnO ₂	0.1	0.8	1.0	0.3
	Cl ₂	0.4	0.2	0.3	0.3
清澄性 1650℃・1hr		○	○	◎	◎
熔点 (℃)		690	705	695	665
耐塩酸性		○	○	○	○
耐バフワードフッ酸		○	○	○	○

【0037】各試料は次のようにして調製した。

【0038】表の組成を有するガラスとなるようにガラス原料を調合し、実施例1と同様にして清澄性を評価した。またこれらのガラス原料調合物を電気炉にて1600～1650℃で8～16時間熔融し、成型して試料を得た。塩化物としてはBaCl₂を使用した。このようにして得られた各試料について、耐熱性及び耐薬品性を評価した。結果を各表に示す。

【0039】表から明らかなように、各試料とも清澄性に優れ、しかも耐熱性、耐薬品性の特性についても良好であった。

【0040】なお耐熱性は、歪点をASTM C336-71の方法に基づいて測定した。耐薬品性は、耐塩酸性について各試料を80℃に保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面が全く変

色しなかったものを○で示した。また耐バフワードフッ酸性は、各試料を20℃に保持された38.7重量%フッ化アンモニウムと1.6重量%フッ酸からなるバフワードフッ酸に30分間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面が全く変化しなかったものを○で示した。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、清澄剤としてSnO₂と塩化物を併用するために清澄性に優れ、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを製造することが可能である。

【0042】また、本発明の無アルカリガラスは、表示欠陥となる泡がなく、かつ優れた耐熱性、耐薬品性を有しており、特にディスプレイ用透明ガラス基板として好適である。

BEST AVAILABLE COPY